

УДК 620.18*А.Е. БАРМИН*, стажер преподаватель НТУ "ХПИ"**ПОЛУЧЕНИЕ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ (СМК) И
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ (НК) МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ИСПАРЕНИЯ И КОНДЕНСАЦИИ В ВАКУУМЕ
(PVD)**

Рассматривается возможность получения методом электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме материалов в виде фольг и покрытий с субмикrokристаллической и нанокристаллической структурой. Приведены результаты электронномикроскопических исследований и механических испытаний конденсатов на основе Fe и Cu. Исследовано влияние технологических условий получения на структуру этих материалов.

Possibility of reception by a method of electron beam evaporation and condensation in vacuum of materials in the form of foils and coatings with submicrocrystalline and nanocrystalline structure is considered. Results electronic microscopic researches and mechanical tests of condensates on the basis of Fe and Cu are resulted. The influence of technological conditions on the structure of these materials are researched. The influence of technological conditions on the structure of these materials are resulted.

К настоящему времени в наш лексикон очень прочно вошли такие понятия, как наноструктура, наноматериал, нанотехнология. Так что же такое наноматериал?

Наиболее общее понятие следующее: Наноматериалы – это материалы, в которых один или несколько структурных параметров (зерно, химическая неоднородность, толщина слоя в многослойных покрытиях и т.д.) имеют размер менее 100 нм. Однако следует отметить что 100 нм это условный верхний предел, который обусловлен тем что для большинства физических явлений характерный размер лежит в интервале 10-100нм, но для некоторых физических явлений он может быть повышен до 1 мкм.

Другими словами, материал переходит в наноструктурное состояние, когда происходит качественное изменение в зависимости физико-механических свойств от размера структурных параметров.

На сегодня разработано достаточно большое количество методик получения наноматериалов, в таблице представлены основные методы получения [1,2].

В основе всех этих методов лежат два противоположных подхода: создание материалов «снизу-вверх» и «сверху-вниз». К одним из методов создания нанокристаллических и субмикrokристаллических материалов «снизу-вверх» относится метод испарения и конденсации в вакууме (PVD).

PVD технология выгодно отличаются от других методов получения материалов и покрытий практически неограниченными возможностями в управлении структурой и свойствами. С помощью испарения и конденсации можно получать металлические, керамические и керамико-металлические материалы и покрытия с заданной структурой.

Известно [3-5], что на структуру конденсатов и соответственно на их свойства влияют многие факторы, главные из них: температура подложки, природа сил связи испаряемого материала, наличие примесей, скорость конденсации и т.д. Наиболее сильным фактором из перечисленных выше, влияющих на структуру и свойства, является - температура подложки.

Основные методы получения наноматериалов

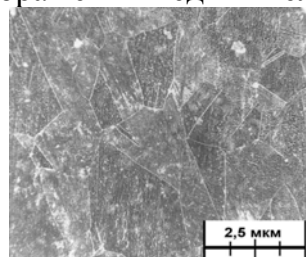
Основные методы получения наноматериалов		
Группа	Основные разновидности	Объекты
Порошковая технология	Метод Глейтера (газофазное осаждение и компактирование) Электроразрядное спекание Горячая обработка давлением Высокие статистические и динамические давления при обычных и высоких температурах	Металлы, сплавы, химические соединения
Интенсивная пластическая деформация	Равноканальное угловое прессование Деформация кручением Обработка давлением многослойных композитов Фазовый наклеп	Металлы, сплавы
Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния	Обычные и высокие давления	Аморфные вещества
Пленочная технология	Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) Физическое осаждение из газовой фазы (PVD) Электроосаждение Золь-гель технология	Элементы, сплавы, химические соединения

Накопленный на сегодня материал по изучению структуры и физико-механических свойств материалов вакуумного происхождения относится в основном к объектам с размером зерна значительно больше 100 нм. А что касается информации о структуре и свойствах нанокристаллических композиционных материалов типа металл-металл вакуумного происхождения, то она практически отсутствует. В связи с этим перед данной работой ставились следующие задачи:

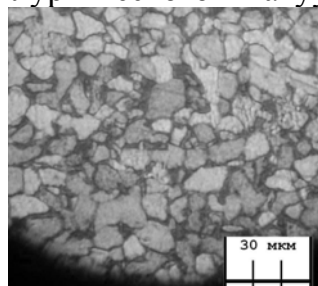
- 1) Исследовать корреляцию зеренной структуры и механических свойств конденсатов Cu и Fe в зависимости от технологических параметров получения.
- 2) Изучить влияние легирования на диспергирование зеренной структуры конденсатов.

Материалом исследования служили фольги Cu, Fe, Cu-W, которые были получены методом PVD. Структурные исследования проводились методом электронной микроскопии. Оценка механических свойств производилась измерением микротвердости и испытанием на активное растяжение.

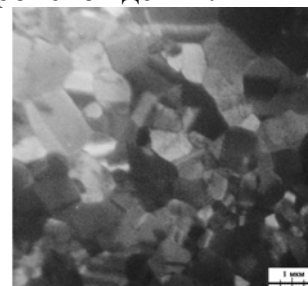
На рис.1 представлены металлографические и электронно-микроскопические изображения меди и железа металлургического и вакуумного происхождения.



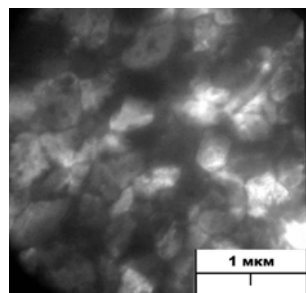
а) Cu металлургического происхождения



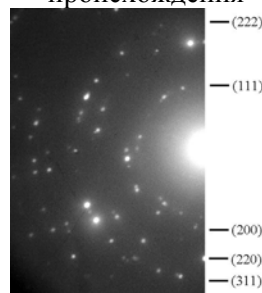
Fe металлургического происхождения



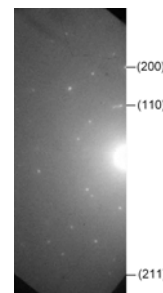
б) Cu вакуумного происхождения



Fe вакуумного происхождения



в) электронограмма Cu вакуумного происхождения



электронограмма Fe вакуумного происхождения

Рис. 1 Структура меди и железа

Видно, что характер структурного состояния этих объектов практически одинаковый – полиэдрическая форма зерен с узкими границами. Но размер зерна в образцах вакуумного происхождения значительно меньше. На электронограммах посторонних рефлексов не было обнаружено.

На рисунке 2 представлены зависимости влияния технологических условий получения на структуру и свойства вакуумных конденсатов.

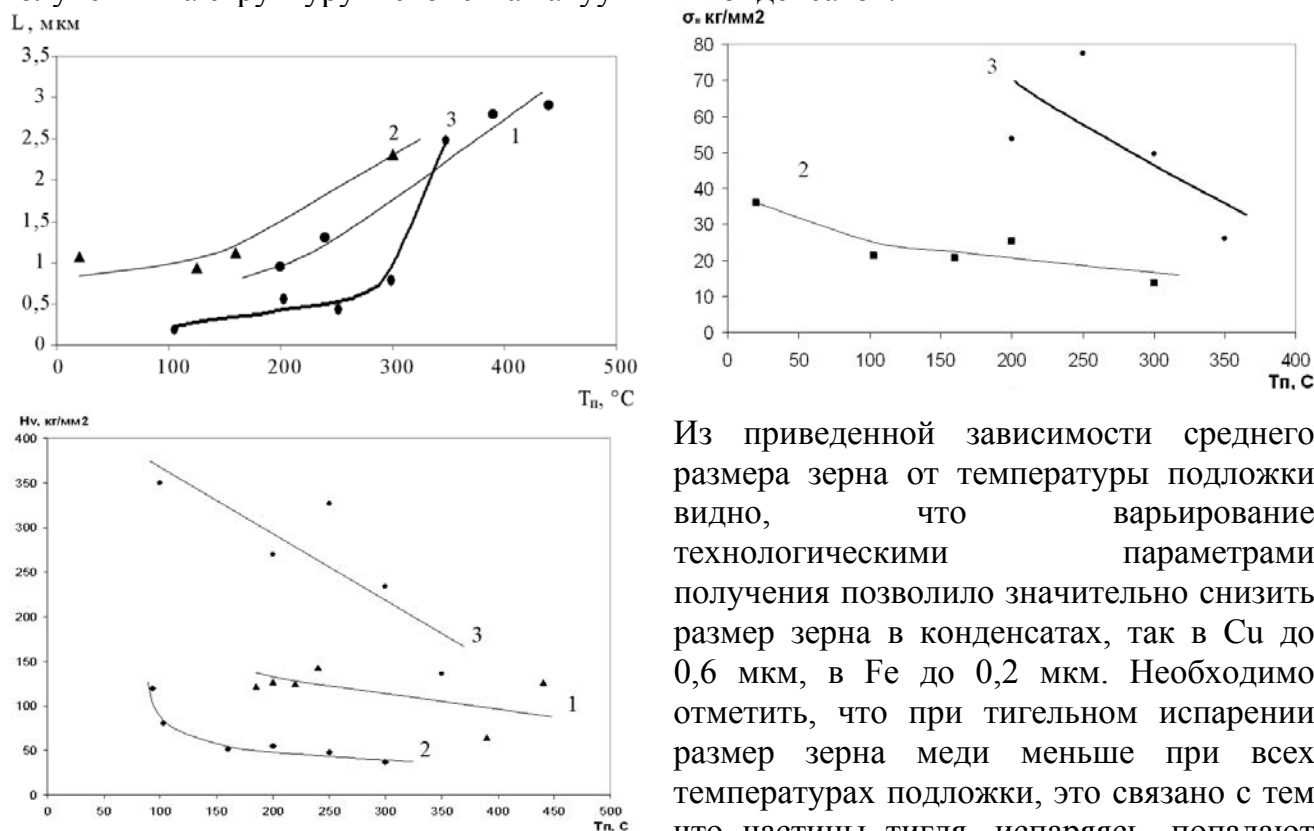


Рис. 2 Влияния технологических условий получения на структуру и свойства вакуумных конденсатов (1 - Cu(тиг. исп.), 2 - Cu(эл.луч. исп.), 3 - Fe (эл.луч. исп.))

конденсации так и в процессе рекристаллизации [6].

Важным результатом является тенденция к замедлению диспергирования структуры при снижении температуры подложки меньше $\sim 100^\circ\text{C}$. Это свидетельствует о том, что становится проблематичным достижения нанометровой размерности зеренной структуры путем изменения температуры подложки.

Прочностные свойства, согласно приведенным данным возрастают при снижении температуры подложки, так для меди предел прочности возрастает от 14 до 36 кг/мм², для железа от 26-78 кг/мм². Повышенные значения прочностных свойств конденсатов полученных испарением из тигля, также связаны с легированием конденсатов частицами материала тигля [7].

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о том, что для дальнейшего значительного повышения прочностных свойств чистых меди и железа недостаточно снижать температуру подложки. Выявленное повышение прочности конденсатов при их микролегировании материалом тигля указывает на возможность улучшения физико-механических свойств конденсатов путем синтеза композиционных структур.

Известно, что эффективным способом управления зеренной структурой является модифицирование, т.е. введение в расплав присадок - модификаторов, которые являются дополнительными центрами кристаллизации.

Для вакуумных конденсатов подобное явление наблюдается при конденсации двух- или многокомпонентного пара (основной материал играет роль матрицы, легирующий элемент - модификатор).

В данной работе изучено влияние легирования меди вольфрамом, на зеренную структуру и прочные свойства вакуумных конденсатов. На рис. 3 представлена равновесная диаграмма состояния системы Cu-W, которая свидетельствует о невозможности получения сплава этих элементов металлургическими методами.

Вместе с тем литературные данные, свидетельствуют о возможности синтеза таких сплавов при конденсации смесей их паров в вакууме [5].

На рис. 4 представлены электронно-микроскопические изображения конденсата бинарной системы Cu-W.

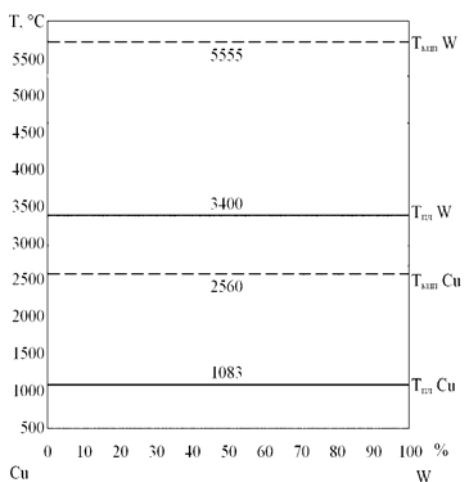
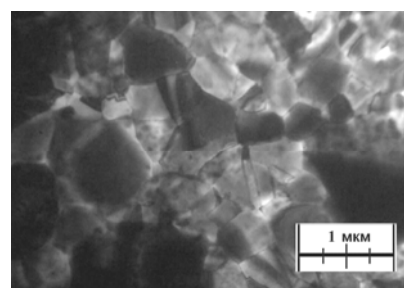


Рис. 3 Равновесная диаграмма состояния системы Cu-W

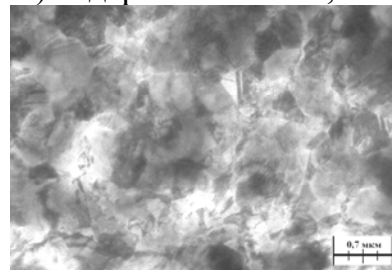
Сравнение этих данных с рисунком 1 показывает, что зеренная структура бинарных систем при малых концентрациях легирующих компонентов ($\sim 0,1-0,2$ вес.%) существенно не изменяется по сравнению с конденсатом чистой меди, но при этом снижается величина зерна. Однако увеличение содержания легирующих элементов кардинально меняет зеренную структуру: форма зерен становится округлой, межзеренные границы размыты и практически не заметны.

На электронограммах увеличивается плотность рефлексов на дифракционных линиях, принадлежащих меди, а также появляются рефлексы вольфрама.

Таким образом, легирование меди приводит к кардинальному изменению ее структурного состояния, резкого снижения размера зерна, формирования частиц W в объеме медной матрицы, а также образованию аномальных растворов легирующих элементов в ГЦК-решетке меди [6]. Следствием таких процессов является резкое повышение прочностных свойств материала, что подтверждается на концентрационных зависимостях (рис. 5).



а) содержание W $\sim 0,2$ %



б) содержание W $\sim 1,0$ %

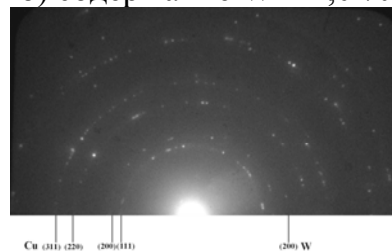


Рис. 4 – Электронно-микроскопическое изображение и электронограмма конденсата Cu-W

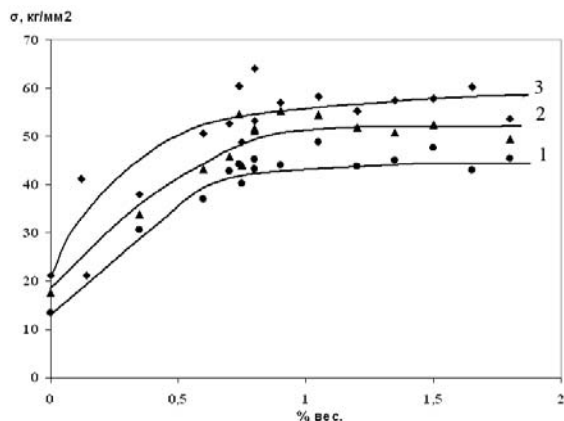


Рис. 5 – Концентрационные зависимости 1) σ_0 , 2) $\sigma_{0,2}$, 3) σ_b для конденсатов системы Cu – W

При малых концентрациях легирующих элементов, примерно до 0,5 вес. %, наблюдается интенсивный рост свойств, затем наклон кривых меняется и при содержании W 1,0% концентрационные кривые выходят на насыщение. Дальнейшее увеличение концентрации легирующих элементов не приводит к росту прочностных свойств.

Для описания зависимости прочностных характеристик от размера зерна используют

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + K_\sigma L^{-1/2}; H = H_0 + K_H L^{-1/2}$$

где K_σ и K_H — коэффициенты ХП;

σ_0 и H_0 — соответствуют пределу текучести и твердости монокристалла

Величина коэффициента ХП зависит от типа материала, его чистоты, температуры испытания, среднего размера зерна, дефектности структуры и состояния границ зерен. На рис. 6 представлены зависимости ХП для фольг Cu, Fe, Cu-W.

Таблица 2

Значения коэффициента $k(\text{МПа} \cdot \sqrt{\text{м}})$

Объект	H_v	σ_0	$\sigma_{0,2}$	σ_b
Cu (металлург.)	—	0,1	0,11	0,11
Cu (тигельная)	0,79	0,11	0,1	0,1
Cu (ел. – луч.)	—	0,11	—	—
Cu-W	2,32	0,37	—	0,41
Fe (металлург.)	—	—	—	0,19
Fe (ел. - луч)	1,68	—	—	0,18

Из таблицы видно, что для σ_0 , $\sigma_{0,2}$, σ_b , H_v , значение коэффициента ХП для практически одинаковы между собой и практически совпадают с литературными данными [8] как для меди и так для железа.

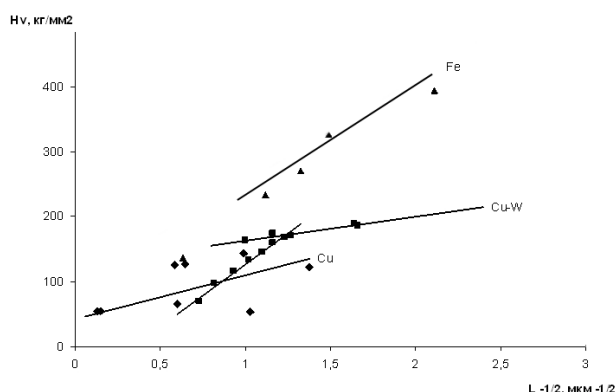
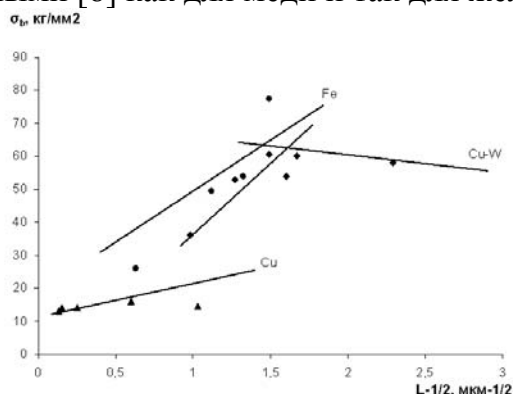


Рис. 6 – Влияние зеренной структуры на прочностные свойства

Этот важный экспериментальный результат свидетельствует, во-первых, о том, что конденсаты, которые изучаются, в структурном плане аналогичны массивным материалам. Во-вторых, совпадение свидетельствует об одинаковом механизме деформации в субмикроструктурном и массивном состоянии.

Легирование меди вольфрамом приводит к существенным изменениям характера зависимости ХП, которое показано на рис. 6. Видно, что их наклон, а значит и значение коэффициента k (таблица 2) существенно возрастают по сравнению с медью в несколько раз, что свидетельствует об изменении деформационного поведения легированной фольги.

Важным экспериментальным результатом является выявление перегибов на экспериментальных зависимостях ХП. Это явление, известно для массивных материалов, полученных методами интенсивной пластической деформации, принято связывать с переходом в наноструктурное состояние и соответственно с изменением механизма пластической деформации.

В результате выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1) Выявлено, что для достижения нанометровой размерности зеренной структуры конденсата чистых металлов необходимо снижать температуру подложки ниже 0°C , что является технологически неоправданным.

2) Показано, что наиболее эффективным средством диспергирования зеренной структуры, а также методом увеличения прочностных свойств конденсата меди является легирование нерастворимыми в ней тугоплавкими металлами (W).

3) Характер зернограничного упрочнения в фольгах Fe, Cu, описывается уравнением Холла-Петча.

4) Легирование меди W приводит к увеличению значения коэффициента k в уравнения Холла-Петча.

5) Для конденсата системы Cu-W, определенные структурные границы перехода в нанокристаллическое состояние.

Автор выражает благодарность за оказанное содействие и ценные советы д. ф.-м. н., проф. Ильинскому А.И. и к. ф.-м. н., доц. Зубкову А.И.

Список литературы: 1. Носкова Н. И., Мулюков Р. Р. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. Екатеринбург: Уро РАН, 2003. 279 с. 2. Андриевский Р. А. // Наноматериалы: концепция и современные проблемы. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева), 2002, т. XLVI, №5, с 50. 3. Ильинский А.И. Структура и прочность слоистых и дисперсноупрочненных пленок.- М.: Металлургия, 1986. 4. Мовчан Б.А, Демчишин А.В. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония – Физика металлов и металловедение, 1969 №4, с 653. 5. Мовчан Б.А., Малащенко И.С. Жаростойкие покрытия, осаждения в вакууме.- Киев: Наукова думка, 1983. 6. Зубков А.И., Ильинский А.И. Особенности структуры и упрочнения быстрозакаленных дисперсно-упрочненных сплавов из взаимноне-растворимых компонентов // Сплавы с эффектом памяти формы и другие перспективные материалы. – С-П.: 2001, – с. 238-245. 7. Ильинский А.И., Лях Г.Е. Методы механических испытаний пленок и фольг // Зав.лаборатория, т.44, №2, 1978. –1507–1511 с. 8. Козлов Э.В. Механизмы деформации и упрочнение поликристаллов с нанозернами. Проблема Холла-Петча // III международная школа-конференция «Физическое материаловедение», – Томск: ТГСУ, 52 с.

Поступила в редколлегию 16.05.2009

УДК 629.113 + 59.001.4

В.В. ВОЛОЩУК, УкрНДІгаз, м. Харків,

М.О. ВОЛЬЧЕНКО, канд. техн. наук, КДТУ, м. Краснодар, Росія

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОВОЇ НАВАНТАЖЕНОСТІ ПАР ТЕРТЯ БАРАБАННИХ ГАЛЬМ АВТОТРАНСПОРТНИХ ЗАСОБІВ

Представлені результати експериментальних досліджень теплових процесів, що відбуваються в барабанних гальмах автотранспортних засобів, при природному і примусовому їх охолодженні